ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

POUR SERVIR

A L'HISTOIRE CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

DE LA

PETITE CENTAURÉE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE
LE 23 AOUT 1862,

Par MÉHU (Camille-Jean-Marie)

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker, licencié ès-sciences physiques,
Lauréat des hôpitaux de Paris (1857),
Lauréat de l'École de médecine et de pharmacie de Dijon (1855).



PARIS
IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

1862

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

RECHERCHES

POUR SERVIR

A L'HISTOIRE CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

DE LA

PETITE CENTAURÉE

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,
POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE
LE 23 AOUT 1862,

Par MÉHU (Camille-Jean-Marie)

Pharmacien en chef de l'hôpital Necker, licencié ès-sciences physiques,
Lauréat des hôpitaux de Paris (1857),
Lauréat de l'Ecole de médecine et de pharmacie de Dijon (1855).





PARIS
IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ
RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5.

1862

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur.
Guibourt, secrétaire, agent comptable.
Chatin, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique.
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu	Pharmacie.
Chevallier	Pharmacie.
Guibourt	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin	Botanique.
Valenciennes	Zoologie.
Gaultier de Claubry	Toxicologie.
Buignet	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Moquin-Tandon.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. L. Figuier.
Réveil.
Lutz.
L. Soubeiran.

MM. Riche.
Bouis.
Grassi.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA SŒUR

TÉMOIGNAGE DE MON AFFECTION

CAMILLE MÉHU.

A M. DELARÜE

Pharmacien,
Membre de l'Académie des sciences, arts et belles-lettres de Dijon, professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Dijon.

MON PREMIER MAITRE ET MON AMI.

A MES PARENTS, A MES AMIS.

CAMILLE MÉHU.

RECHERCHES

POUR SERVIR A L'HISTOIRE CHIMIQUE ET PHARMACEUTIQUE

DE LA

PETITE CENTAURÉE

(ERYTHRŒA CENTAURIUM) GENTIANÉES



« Il n'est désir plus naturel que le désir de cognoissance. Nous « essayons touts les moyens qui nous y peuvont mener; quand la raison « nous fault, nous y employons l'expérience. »

(MONTAIGNE, liv. III, ch. XIII.)

1. — « La petite centaurée, commune dans les bois découverts, était l'espèce principale du genre *Centaurium minùs* de Tournefort, que Linnæus a ensuite réuni au genre *Gentiana*, quoique sa corolle fût en entonnoir et non en cloche comme dans la gentiane. Des auteurs modernes l'ont rapportée de préférence au genre *Chironia ;* mais MM. Richard et Michaux, observant que sa capsule est uniloculaire, en ont fait un genre distinct sous le nom d'*Erythrœa*, qui lui avait été donné anciennement par Reneaulme. Théophraste, longtemps auparavant, la nommait *Centauris*. D'autres noms, tels que *limnæum*, *limnesion*, *libadion*, *fel terræ*, lui ont été donnés successivement. » (*Dict. des sciences nat.*, 1817.)

Elle est encore désignée dans les anciens ouvrages de matière médicale sous les noms de Chirone, Chironie, Herbe à Chiron, Herbe au Centaure,

Herbe à la fièvre, Érythrée, Gentianelle, Fiel de terre [1]; ce dernier nom appartient aussi à la fumeterre.

Richard dit qu'il faut la récolter avant son complet épanouissement, parce qu'elle perd ensuite de son activité. (*Dict. de méd.*, en 22 vol.)

2. — Toutes les parties de la plante sont amères, même les pétales, bien que Murray ait avancé le contraire, et que Cullen l'ait répété. Loiseleur-Deslonchamps avait déjà réfuté cette assertion de Murray.

La petite centaurée dont je me suis servi a eu diverses origines : elle s'est toujours présentée sous deux aspects, suivant qu'on l'avait récoltée dans les prairies ou dans les bois.

Celle des prairies a des tiges très-courtes, de 12 à 20 centimètres de longueur, faciles à briser après dessiccation, bien plus amères que celles de la variété suivante ; elle porte aussi une plus grande quantité de fleurs. On devrait l'employer de préférence à la variété suivante ; elle est la moins commune dans le commerce de Paris, parce qu'elle est peu avantageuse à récolter.

Celle des bois a des tiges longues de 45 à 60 centimètres, d'un diamètre deux fois plus petit que la précédente ; elle est très-flexible et difficile à pulvériser. C'est à cette variété que s'appliquerait surtout le nom ancien *Centaurium lepton* (λεπτος, frêle).

Les racines sèches pèsent à très-peu près $\frac{1}{10}$ du poids des tiges sèches dont on les a détachées. Elles m'ont semblé moins amères que les sommités.

Les sommités de petite centaurée perdent par la dessiccation 56 à 62 pour 100 (Virey), 62 $\frac{1}{2}$ (M. Guibourt) : j'ai trouvé par dessiccation à l'étuve 68 pour 100 ; mais la plante ainsi desséchée reprend 5 pour 100 environ d'eau à l'atmosphère : j'opérais sur de la centaurée à tiges longues et flexibles.

3. — Les diverses variétés de centaurée que j'ai incinérées m'ont rendu 56 gr. et 58 gr. de cendres pour 1,000 de sommités sèches. Ces cendres sont constituées pour les $\frac{5}{6}$ par du sulfate de chaux ; le dernier sixième renferme environ les $\frac{2}{3}$ de son poids de sulfate de potasse, et le reste est formé de chlorure de potassium et de carbonate de potasse.

1. Minùs Centaurium ob amaritudinem Fel terræ etiam à Latinis appellatur... (*Valerius Cordus*, Annotations sur Dioscoride. Argentorati, 1561, p. 50.)

DOCUMENTS

PUBLIÉS SUR L'ANALYSE DE LA PETITE CENTAURÉE.

4. — Le professeur Henry, dans son travail sur la gentiane, dit ceci : *N. B.* « Je suis occupé à rechercher si la petite centaurée, prise à diverses époques de végétation, peut présenter des résultats analogues. » Jamais, que je sache, le savant directeur de la Pharmacie centrale n'a publié les résultats de ses recherches; mais dans une note qui accompagne son travail sur la gentiane, il consigne des résultats que lui a communiqués Moretti. Voici cette note :

« M. Moretti s'est occupé de l'analyse comparative de la petite centaurée et de la gentiane. Il pense que cette dernière contient plus d'acide que la première, que la gentiane contient une plus grande quantité de matière muqueuse que la centaurée; que l'extractif amer semble la partie médicale; il est plus abondant dans la centaurée. La petite centaurée et la gentiane contiennent de la chaux, peut-être unie à un principe salifiant. La centaurée contient une certaine quantité d'extractif oxygénable, tandis que la gentiane n'en contient que très-peu. Enfin la centaurée contient de l'acide chlorhydrique uni à la chaux, à ce que l'on peut supposer, tandis que la gentiane en est tout à fait privée. » (*Journ. de pharm.* 1819, p. 97.)

5. — M. le professeur Chevallier s'est occupé de l'analyse de la centaurée vers la même époque, et n'a publié aucun résultat.

6. — « Cette plante a fait aussi l'objet des recherches de Stollmann, chimiste allemand. Il y a trouvé de la chlorophylle, 15 pour 100 d'un principe amer, de la gomme, beaucoup de sulfate de potasse, de chlorure de potassium et du sulfate de chaux. » (Fabre, *Dict. des Dict. de médecine.*) J'ai vainement cherché la publication originale dans les ouvrages allemands.

7. — Vauquelin, dans ses recherches sur les quinquinas et sur leurs succédanés (*Annales de chimie*, 1806, t. LIX, p. 143), reconnaît que l'écorce de cerisier, tout en précipitant en vert par le sulfate de fer comme le quinquina, « ne fait éprouver aucun changement à la colle forte, à l'émétique, ni à la décoction de tan. Il est douteux, dit-il, que l'écorce de cerisier

jouisse de la propriété fébrifuge. » Vauquelin continue son examen : « Centaurée et Chamædris. Ces deux plantes m'ont donné les mêmes résultats que l'écorce de cerisier; d'où il est également douteux qu'elles puissent guérir la fièvre. » Conclusion peu logique; l'expérience thérapeutique, et non pas des réactifs, peut seule décider si une substance est fébrifuge.

En présence de ces documents, M. le professeur Fée a donc pu écrire : « Il n'a point été fait d'analyse régulière de cette plante; elle contient un acide libre, une matière muqueuse et un extrait amer. » (*Hist. nat. pharm.*, 1837, t. II, p. 392.)

PULVÉRISATION.

8. — Si la centaurée n'a pas été desséchée à l'étuve, elle se laisse difficilement pulvériser. La simple dessiccation au soleil ne permet pas d'obtenir facilement une quantité de poudre égale à la moitié de la plante; d'ailleurs, ainsi que je le démontrerai, ce mode de dessiccation est à rejeter. Si l'on pile la centaurée sans l'avoir préalablement hachée, la partie ligneuse garde presque toute la longueur de la plante; elle ne fait que se briser longitudinalement : ceci s'observe surtout avec la centaurée à tiges longues. Hachée et bien desséchée à l'étuve, elle peut donner $\frac{4}{5}$ de poudre.

La pulvérisation est infiniment plus facile avec la centaurée à tiges courtes et raides qu'avec la centaurée à tiges longues et flexibles, et la centaurée épuisée par l'eau infiniment plus difficile à pulvériser que la centaurée neuve, si bien desséchée qu'on ait pu l'obtenir.

Les racines sont à peu près impulvérisables, tant elles sont fibreuses. Épuisées par l'eau, puis fortement desséchées dans une étuve, elles se laissent assez facilement pulvériser.

La poudre de centaurée est d'un vert rougeâtre, et bien plus odorante que la plante elle-même. Le résidu est ligneux, presque blanc avec la centaurée à tiges courtes, encore un peu verdâtre avec la centaurée à tiges longues; il renferme beaucoup moins de matières solubles dans les différents dissolvants que la poudre. Si la centaurée a été épuisée par l'eau avant d'être pulvérisée, dans les deux cas le résidu est presque blanc.

TRAITEMENT GÉNÉRAL.

9. — L'eau froide dépouille la petite centaurée de tous ses principes sapides. Le volume considérable de la petite centaurée rend difficile un traitement par décoction ; j'ai reconnu que l'infusion et la macération avec l'eau distillée étaient bien préférables à la décoction.

Entière, ou simplement coupée en petits fragments à l'aide d'une hachette, je l'épuisais dans des fontaines d'étain, munies d'un robinet à la partie inférieure : l'eau augmentant le volume de la plante, la serrait suffisamment pour qu'après trois macérations successives, le liquide étant soutiré et renouvelé chaque fois, il n'y eût aucun besoin d'exprimer le marc.

En poudre, j'ai dû opérer toujours par macérations et par expressions successives (méthode de Cadet), et non par la méthode de déplacement; la masse, en triplant ou quadruplant de volume, rendrait bientôt tout écoulement impossible.

10. — J'expose les résultats de mes études et non mes recherches elles-mêmes; aussi ne développerai-je point les nombreuses expériences qui m'ont conduit à retirer d'un seul échantillon de centaurée tous les principes que j'ai pu en extraire. Voici la méthode à suivre pour y parvenir :

La liqueur provenant du traitement à chaud ou à froid de la petite centaurée par l'eau distillée est jaune rougeâtre, riche en couleur, franchement amère, plus ou moins suivant le lieu où l'on a récolté la plante. Il faut la filtrer, quel que soit son volume, et l'évaporer, de préférence dans un alambic, pour condenser les vapeurs et obtenir une eau qui sera étudiée sous ce titre : *Eau distillée* (11).

Quand la liqueur extractive est concentrée au point de ne peser que les 2/3 du poids de la plante, il faut la filtrer pour en séparer un dépôt pulvérulent, en partie adhérent aux parois de l'alambic, et qui, bien lavé à l'eau et à l'alcool, sera étudié sous ce titre : *Apothème* (28).

Le liquide extractif sera concentré en consistance sirupeuse, et repris par l'alcool à 86° : on pourra employer avec avantage l'alcool qui aura déjà servi à priver l'apothème de tout principe soluble dans ce dissolvant. On

filtrera la liqueur alcoolique pour en séparer une nouvelle quantité de matière insoluble, et en l'évaporant au bain-marie, on trouvera au fond de celui-ci une matière molle, d'aspect résineux, soluble seulement dans l'alcool et qui sera étudiée sous ce titre : *Matière amère* (60). Ce corps n'est pas un produit pur, mais avec la centaurée récente, on peut l'obtenir avec des caractères de pureté très-voisins de ceux que donne la matière amère pure obtenue comme il sera dit (61).

L'extrait aqueux décanté et évaporé en consistance sirupeuse cédera à l'éther la *Matière cristallisée* ou *Erythro-centaurine* (21) et une certaine quantité d'un principe amer que je décrirai (69), et sera étudié lui-même sous ce titre : *Extrait aqueux* (72).

Enfin, la centaurée, après avoir cédé ces principes à l'eau, pourra céder à l'éther une quantité considérable d'une matière que j'étudierai longuement sous ce titre : *Matière céroïde* (33).

De plus amples développements seront fournis sur l'extraction de ces différents principes au fur et à mesure que je les étudierai.

EAU DISTILLÉE.

11. *Historique.* — L'eau distillée de la petite centaurée a souvent attiré l'attention des pharmacologistes : Biett et Alibert l'ont d'abord regardée « comme très-faible, malgré les éloges de Spielmann [1]. » Plus tard, Alibert (4ᵉ et 5ᵉ édit. de son *Traité de thérapeutique*) s'exprime ainsi : « On distille avec la petite centaurée une liqueur si forte et si pénétrante qu'il est difficile de la respirer sans en être gravement incommodé. »

12. — Delunel n'en parle pas dans son travail sur les eaux distillées des plantes inodores. (*Ann. de chimie*, an IX, t. XXXVIII.)

13. — Deyeux, dans un travail sur le même sujet, recommande la cohobation comme moyen d'obtenir des eaux distillées très-concentrées. Secondé par son aide-major Clarion, il cohoba vingt-cinq plantes inodores jusqu'à quatre fois. L'odeur de quelques-unes était si piquante, qu'on eût pu croire

1. Aqua destillata Val. Cord. et odore et sapore satis evidentibus, sed minus gratis gaudet, evidenti acrimonià linguam ferit, hinc nollem inertem dicere. (Spielmann, *Institutiones materiæ medicæ*. Argentorati, 1774.)

« que pour les préparer on s'était servi de cochléaria ou de raifort. Je citerai surtout pour exemple l'eau de petite centaurée. On sait que cette fleur, même fraîchement cueillie, a à peine une odeur sensible : cependant elle nous a fourni une odeur si pénétrante qu'à peine pouvait-on la supporter. Cette eau, à la troisième distillation, passa louche, et on apercevait à sa surface quelques molécules d'une huile épaisse, un peu blanche, ayant une saveur très-âcre et très-mordicante. » (*Annales de chimie*, an XIV, t. LVI, p. 316.)

14. — Planche dit que la centaurée ne noircit pas l'alambic dans lequel on la distille avec de l'eau, et conclut de là et de diverses réactions qu'elle ne contient pas de soufre. (*Journ. de pharm.* 1822.) J'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

15. — Lémery (*Pharmacopée*, 1738, p. 749) préparait l'eau distillée de centaurée avec la plante fraîche contusée, et au lieu d'eau, il ajoutait du suc de la même plante pour distiller.

Le *Codex* de 1818 recommande d'employer la plante fraîche et de retirer deux parties de produit. Le *Codex* de 1837 n'en parle aucunement; on a peine à le comprendre, car il est peu d'eaux distillées dont les propriétés physiologiques soient aussi prononcées. — M. Guibourt (*Pharmacopée*, 1841, p. 323) la fait préparer au moyen de la vapeur et retire une partie de produit.

16. *Observations.* — L'eau distillée de petite centaurée est très-odorante et tellement irritante qu'elle excite les larmes et provoque l'éternument. Elle est toujours acide, ce qu'aucun auteur n'a dit; elle m'a semblé d'autant plus acide que les produits de la macération ont eu plus de chance de subir un commencement de fermentation. La liqueur d'épuisement mousse d'autant plus dans l'alambic, est d'autant plus difficile à distiller, que la macération a duré plus longtemps et que la température atmosphérique était plus élevée.

Si l'eau distillée est acide, on peut néanmoins la neutraliser sans que son odeur diminue, sans que son action irritante cesse; ce n'est donc pas à la très-faible quantité d'acide qu'elle renferme qu'il faut attribuer son action physiologique si prononcée.

L'eau dans laquelle on a fait macérer la petite centaurée n'a presque pas

d'odeur [1], et la très-faible odeur du produit de la macération n'est pas précisément celle de l'eau distillée. L'odeur semble ne se développer que lorsque l'on chauffe la liqueur ; si l'évaporation a lieu à l'air libre, le laboratoire se remplit d'une odeur intense, caractéristique et assez agréable.

Elle a une saveur un peu âcre si elle est concentrée ; prise en petite quantité, elle produit un vif sentiment de chaleur à l'estomac. Geiger (*Pharmacopée univ.*, Heidelberg, 1835), en indiquant son mode de préparation, renvoie à l'eau de cochléaria : il faut convenir qu'il y a entre ces deux eaux distillées une assez grande ressemblance pour qu'on puisse les confondre dans une classification.

17. — J'ai cherché à connaître quel était l'acide volatil que renferme l'eau distillée de petite centaurée, et par l'étude des sels que j'en ai obtenus, je suis conduit à affirmer que c'est de l'acide valérianique. Il manque, il est vrai, une analyse élémentaire pour donner une confirmation complète à mes expériences : je m'en occuperai prochainement ; c'est faute d'un alambic suffisamment grand que je n'ai pu préparer une assez grande quantité de ce produit.

18. — J'ai remarqué que cette eau distillée brunissait constamment et donnait au bout d'un ou de deux jours un précipité noir par l'hydrogène sulfuré ; c'est qu'elle attaquait le serpentin en étain de mon alambic.

Geiger dit que l'eau distillée de centaurée s'altère facilement avec le temps. Je n'ai rien vu de semblable, même en la conservant à la lumière diffuse pendant plus de deux ans ; cela tient probablement à ce que je n'ai conservé que de l'eau distillée préparée avec la plante sèche. — Il donne une formule de préparation de l'eau distillée de centaurée avec l'eau additionnée de sel marin et fait précéder la distillation d'une fermentation de quelques jours. Il ne se forme jamais d'acool : c'est un commencement de fermentation putride qui s'établit.

19. — J'ai fait un certain nombre d'expériences sur la centaurée fraîchement récoltée. L'odeur de l'eau distillée diffère peu de celle de la centaurée desséchée, et la saveur de radis ou de graine de moutarde blanche est encore plus prononcée.

« 1. Certaines plantes, comme la petite centaurée, la millefeuille, l'ortie, le plantain, naturel-
« lement dépourvues d'odeur, donnent à la distillation, après avoir fermenté dans l'eau, des huiles es-
« sentielles douées d'une odeur très-forte. » (Gerhardt, *Chimie*, t. IV, p. 348.) Il n'en décrit aucune.

Quand on distille 300 gr. de centaurée fraîche avec 2400 gr. d'eau distillée ou d'eau ordinaire, si l'on retire 1200 gr. d'eau distillée en la fractionnant par douzième, le dernier douzième est encore sapide et odorant, et le premier d'une saveur si prononcée qu'il est impossible de le boire, sans s'exposer à un malaise véritable.

Si j'avais à donner un avis sur la préparation de l'eau distillée de petite centaurée officinale, je dirais que l'eau distillée de la plante sèche peut être employée comme celle de la plante fraîche, en retirant un poids d'eau distillée double de celui de la plante sèche, et un poids égal à celui de la plante fraîche, ce que prescrit d'ailleurs le *Codex* de 1758.

Il est un fait trop important pour que je n'insiste pas sur lui d'une façon toute spéciale : je veux parler de la présence du plomb dans l'eau distillée de centaurée fraîche encore plus que dans l'eau distillée de centaurée sèche. J'ai changé plusieurs fois d'appareil et j'ai toujours constaté une telle quantité de sel métallique dans l'eau distillée, qu'il suffisait d'y verser quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque pour la rendre complétement brune, presque noire parfois, et de laisser le dépôt s'effectuer pendant deux ou trois jours pour se convaincre du danger qu'il y aurait à ne pas préparer cette eau distillée dans une cornue de verre ou dans un alambic métallique inattaquable. Les vases de cuivre étamés avec l'étain du commerce sont manifestement attaqués par l'eau distillée de petite centaurée; celle-ci prend même une saveur métallique très-accusée. Je fournirai des preuves directes et visibles de ce que j'avance ici, et qu'on pourrait *à priori* taxer d'exagération; je n'ai point trouvé d'étain dans le sulfure métallique.

20. — L'eau distillée de centaurée cohobée sur une nouvelle quantité de plante fraîche acquiert une saveur insupportable.

Deyeux avait noté dans ce cas « quelques molécules d'une huile épaisse, « un peu blanche, ayant une saveur très-âcre et très-mordicante. » Eh bien ! si l'on fait tomber sur le bord d'un entonnoir la liqueur au fur et à mesure qu'elle distille, elle abandonne sur les parois coniques de l'entonnoir une matière adhérente, blanche, solide, grasse, puisque le liquide aqueux glisse sans la mouiller, et cette matière a pu sembler une essence solide à l'illustre Deyeux. Un examen plus attentif m'ayant conduit à verser quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque sur ce dépôt mince et blanc, je l'ai vu devenir

immédiatement noir, comme si j'avais plongé dans le sulfhydrate d'ammoniaque un papier trempé dans le sous-acétate de plomb. J'ai bien des fois renouvelé cette expérience ; il suffit de 100 grammes de centaurée fraîche pour la répéter, en ayant soin de ne refroidir qu'imparfaitement le condensateur.

Je ne nie pas d'une façon absolue qu'il n'y ait une petite quantité de matière grasse volatile ; mais elle est en quantité infiniment petite et se combine à l'oxyde de plomb si bien que l'éther ne la dissout pas. J'ai vu dans de l'eau distillée de centaurée sèche des flocons blancs, comme ceux de Deyeux, ils noircissent tous par l'hydrogène sulfuré.

Je crois connaître la source de l'odeur de l'eau distillée de centaurée ; j'en parlerai plus loin (70) pour ne pas anticiper sur l'histoire de corps non décrits.

MATIÈRE CRISTALLISÉE OU ERYTHRO-CENTAURINE.

21. — On ne trouve signalée nulle part l'existence d'une matière cristallisée retirée de la petite centaurée ; c'est pourtant le premier principe bien défini que j'aie obtenu, et pour la première fois en décembre 1859 [1]. Voici comment j'obtiens ce produit :

J'épuise par l'eau distillée froide ou chaude les sommités de la petite centaurée contusée ; je filtre la liqueur et je la concentre en consistance sirupeuse ; cela fait, je dissous cet extrait dans quatre ou cinq fois son poids d'alcool ; je filtre, je lave le précipité avec de l'alcool et j'évapore l'alcool au bain-marie, de manière à obtenir un extrait sirupeux. On pourrait alors séparer la matière amère, mais la chose est à peu près inutile ; il vaut mieux verser cet extrait encore chaud dans un grand flacon, le laisser suffisamment refroidir, et verser dessus quatre ou cinq fois son volume d'éther rectifié. J'agite vivement pendant un ou deux jours ; après chaque agitation, l'éther se sépare plus ou moins complétement, plus ou moins rapidement ;

1. On trouve cité (*Journal de pharmacie*, 1830, p. 502), et j'ai lu sur les registres de l'Académie des sciences (28 juin 1830) que Dulong (d'Astafort) signala dans l'extrait de petite centaurée l'hydrochlorate de centaurine comme produit fébrifuge, et envoya un échantillon. Thénard et Magendie, nommés commissaires, n'ont fait aucun rapport. Aucun traité n'a fait depuis mention de ce produit, qui a peut-être donné lieu à ces deux citations : « Centaurine, matière extractive brune, non cristal-« lisable, tirée de la petite centaurée. » (Hoefer, *Dict. de Chimie*, et 10e édit. du *Dict. de Nysten.*)

au bout de ce temps, je décante l'éther légérement coloré en jaune verdâtre, plus souvent en jaune rougeâtre, et je le distille pour condenser l'éther avec soin.

L'éther en s'évaporant laisse dans la cornue un résidu jaune-brun encore liquide, quelquefois uni à une petite quantité de matière céroïde verte ; je l'abandonne à lui-même, dans un endroit un peu chaud après l'avoir décanté dans une capsule. Dans tout ce qui précède, et surtout dans tout ce qui va suivre, il faut éviter l'action d'une lumière vive.

Il ne se forme bientôt plus d'aiguilles cristallisées; tout le liquide s'est évaporé : une matière brune, amère, plus ou moins ferme, quelquefois mêlée à un peu de matière céroïde verte s'est déposée en même temps que les cristaux; je reprends le tout par vingt-cinq à trente fois environ son poids d'eau distillée bouillante, et je filtre la liqueur bouillante. Les cristaux se déposent presque instantanément, tantôt incolores, tantôt avec une teinte jaune très-légère. Il est difficile d'empêcher que des traces de matière amère jaunâtre (70) devenue liquide et un peu soluble dans l'eau bouillante, n'aient passé à travers le filtre et ne se soient déposées en même temps que les cristaux pendant le refroidissement; mais mécaniquement, on peut du moins séparer ceux-ci dans un grand état de pureté.

Un nouveau traitement par l'eau bouillante, en présence du noir animal (qui joue plutôt le rôle d'obstacle à l'écoulement de la matière amère, devenue fluide à la température de l'eau bouillante, que celui de décolorant), permet de recueillir des cristaux parfois rigoureusement incolores. Ces cristaux sont recueillis sur un filtre que je suspends, pour les dessécher, dans un flacon dont la partie inférieure est occupée par de l'acide sulfurique, et que je place dans un endroit tout à fait obscur.

22. — Quelques remarques importantes trouvent place ici :

1° Il n'est pas absolument nécessaire de reprendre l'extrait aqueux par l'alcool, d'évaporer la liqueur alcoolique pour traiter ensuite le résidu par l'éther, afin d'obtenir la matière cristalline; on peut traiter directement l'extrait aqueux concentré par l'éther. Je ne conseille pas de le faire, bien que je l'aie fait quelquefois avec succès; voici pourquoi : le traitement par l'éther se fait moins bien, la masse s'émulsionne avec la matière amère qui est en suspension dans l'extrait, l'éther ne se sépare qu'à la longue et incomplète-

ment ; il faut employer beaucoup plus d'éther pour arriver à une moindre quantité de produit.

2° La liqueur éthérée décantée est souvent verte ; en la laissant plusieurs jours au contact du noir animal, on arrive à la décolorer en grande partie. Le noir, même non lavé à l'acide chlorhydrique, ne semble pas absorber la matière cristalline. L'éther ne semble coloré en vert qu'autant que la centaurée est peu ancienne et qu'on l'a épuisée avec de l'eau bouillante.

3° La centaurée épuisée par la benzine, par l'essence de térébenthine, par l'éther, a pu donner par l'eau un extrait qui m'a fourni apparemment autant de matière cristallisée que si elle n'avait subi aucun traitement. Il semble que, puisque l'éther enlève la matière cristallisée à l'extrait aqueux de la petite centaurée, on doit l'obtenir facilement en traitant la centaurée directement par l'éther ; il n'en est rien, je n'ai jamais pu en obtenir la moindre trace en reprenant la cire brute par l'eau distillée bouillante, bien que j'eusse toujours employé celle-ci bien divisée. Mais dans un traitement par la benzine, ce liquide enleva la matière que je décrirai plus loin sous le nom de matière céroïde, et celle-ci s'est peu à peu couverte de petites aiguilles incolores, brillantes, qui ont grandi depuis dix-huit mois, et qui rougissent à la lumière. J'ai dû, en présence de ce résultat, rejeter l'idée que la matière cristalline prenait naissance dans l'action de l'eau sur la centaurée.

4° Le chloroforme, le sulfure de carbone peuvent enlever la matière cristallisée à l'extrait aqueux ; mais ces liquides s'émulsionnent d'une façon tellement stable que leur séparation est très-lente, difficile et toujours incomplète. L'extrait repris par l'alcool aurait, sans doute, éliminé cet inconvénient.

23. *Rendement.* — Plus on est rapproché de l'époque à laquelle on a recueilli la centaurée, plus on obtient de matière cristallisée ; c'est au point qu'avec de la centaurée qui a plus d'un an, et surtout si on ne l'a pas conservée à l'abri de la lumière, il est extrêmement difficile d'en obtenir des traces. On ne peut guère compter sur un rendement supérieur à $\frac{1}{3000}$; je n'ai souvent obtenu que $\frac{1}{5000}$, et rien du tout quand la centaurée avait été séchée à la lumière vive et avait quinze ou dix-huit mois.

24. *Propriétés physiques, chimiques.* — Je désignerai désormais la matière cristallisée sous le nom d'*Erythro-Centaurine ;* ce nom rappelle à la

fois le nom latin de la plante (*Erythræa Centaurium*) et l'une de ses propriétés les plus remarquables (Ἐρυθρὸς, rouge), celle de rougir quand on l'expose à l'action des rayons solaires.

Elle se présente sous la forme d'aiguilles absolument incolores et brillantes, mais on l'obtient difficilement exempte d'une teinte jaune très-légère. Elle est inodore, insipide, bien exempte d'amertume si elle est pure; elle croque légèrement sous la dent; plus dense que l'eau, elle flotte facilement à sa surface, par capillarité, surtout si un léger vernis de matière jaune amère la défend du contact immédiat de l'eau. Au microscope, elle apparaît sous la forme d'aiguilles allongées, prismatiques, qui semblent appartenir au système klinorhombique. Elle est très-soluble dans l'eau bouillante (environ 15 fois son poids), et se précipite presque entièrement dès que le refroidissement commence; aussi arrive-t-on difficilement à en filtrer une dissolution bouillante sans qu'une partie se dépose sur le filtre, si l'on n'a pas pris les précautions nécessaires en pareil cas. Elle est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, plus à chaud qu'à froid.

25. — Le fait le plus important de son histoire est celui-ci : Quand on expose l'érythro-centaurine aux rayons directs du soleil, on la voit passer assez rapidement à l'orangé, au rose, au rouge vif. Ce phénomène ne se produit point dans une lumière diffuse peu intense, mais il se produit dans une lumière diffuse un peu vive, et d'autant plus rapidement que l'érythro-centaurine est plus pure, en cristaux plus fins, et que la lumière est plus vive. L'eau et l'air humide, auxquels j'attribuai d'abord ce phénomène, ne jouent aucun rôle dans sa production. Il n'y a que la partie directement éclairée qui se modifie; celle-ci sert ensuite d'écran à la masse sous-jacente et la préserve d'une transformation pareille. L'action physique de la lumière s'exerce encore quand l'érythro-centaurine est recouverte d'une couche d'éther insuffisante pour la dissoudre. Au microscope, les cristaux se montrent avec leur forme primitive et une couleur rose; l'insolation exerce donc sur eux une action purement physique, comme sur le phosphore blanc, qu'elle fait passer à l'état de phosphore amorphe. Quand on interpose un verre rouge entre l'érythro-centaurine et les rayons solaires, elle ne subit point la transformation rouge, ce qui vient à l'appui de ce que je disais tout à l'heure. J'ignore l'action des autres couleurs du spectre.

Quand on laisse évaporer à la lumière directe du soleil une solution éthérée d'érythro-centaurine, les cristaux grimpent le long des parois du tube, et comme ils ont subi l'action de la lumière au fur et à mesure de leur accroissement, ils sont rouges jusque dans leur plus intime profondeur, et volumineux parce qu'ils se sont formés lentement : on les dirait de cuivre pur s'ils n'étaient translucides.

26. — L'érythro-centaurine insolée n'est pas amère; ce n'est donc pas la source de l'amertume de la centaurée. Mais ne serait-elle point la matière colorante des pétales? Pour décider nettement cette question, il faudrait directement extraire le principe colorant des pétales, chose à peu près impossible, car les pétales ne représentent pas $\frac{1}{100}$ du poids de la plante. D'ailleurs l'érythro-centaurine insolée se dissout dans les mêmes réactifs que l'érythro-centaurine non insolée : elle se dissout par conséquent dans l'éther et dans le chloroforme, tandis que les pétales de centaurée ne cèdent point leur matière colorante rouge à ces dissolvants; ces deux matières ont des dissolvants communs, tels que l'alcool et l'acide acétique.

27. — L'érythro-centaurine insolée, et par conséquent rouge, donne une solution éthérée ou chloroformique incolore. Cette solution, en s'évaporant dans une obscurité complète, donne de l'érythro-centaurine cristallisée et incolore. Celle-ci, exposée aux rayons solaires, redevient rouge et peut encore donner une solution incolore. J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois; elle me semble une des plus éclatantes et des plus rapides manifestations du pouvoir de la lumière sur les corps.

La solution incolore d'un produit coloré n'est pas rare en chimie; la solution éthérée du biiodure de mercure est incolore; mais par évaporation du dissolvant, le corps dissous reprend sa couleur aussi bien dans l'obscurité que dans un espace vivement éclairé.

L'érythro-centaurine ne contient point d'azote; je ne connais aucune combinaison de cette substance; elle me paraît neutre, ce que son mode d'obtention pouvait déjà faire soupçonner; sa solution aqueuse n'est point précipitée par la solution d'iodure double de mercure et de potassium, qui précipite, comme on le sait, tous les alcaloïdes.

J'ai perdu accidentellement la plus grande partie de ce que je possédais de ce produit, et comme je n'en possède plus d'absolument incolore en quan-

tité suffisante pour faire des analyses comparatives, je remets à une étude ultérieure l'analyse de ce produit. J'ai vainement consacré deux mois du printemps de 1862 à des préparations d'érythro-centaurine, et comme j'opérais sur de la centaurée ancienne et probablement desséchée dans des conditions défectueuses, je n'ai rien obtenu, tandis que j'ai constamment réussi à obtenir ce curieux produit quand j'opérais sur de la centaurée récente ou que j'avais desséchée moi-même à l'obscurité.

La plupart des dessins des grands maîtres des siècles derniers ont été exécutés à la sanguine; j'ai eu l'idée d'appliquer l'érythro-centaurine à leur reproduction photographique en rouge; mais le haut prix de revient de cette substance (10 fois son poids d'or environ) m'a dissuadé de mettre ce projet à exécution.

APOTHÈME.

Dépôt formé pendant l'évaporation de l'extrait.

28. — J'ai déjà dit qu'en épuisant la centaurée par l'eau distillée froide, si l'on évapore la liqueur filtrée soit à l'air libre, soit dans un alambic, on obtient un précipité qui se dépose au fur et à mesure de l'évaporation. Si l'évaporation a lieu à l'air libre, vers 95°, on voit graduellement se former à la surface liquide une pellicule qui se ride et se soulève comme la pellicule qui se forme sur le lait, mais ayant une bien moindre consistance : c'est la matière insoluble dont il s'agit ici.

Ce précipité adhère en partie aux parois de l'alambic et s'en détache facilement avec le doigt; l'autre partie est en suspension dans le liquide. Séparé alors que la liqueur extractive est réduite à la moitié environ du poids de la plante employée, lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther jusqu'à ce que ces liquides ne lui enlèvent plus rien, enfin desséché à l'air libre, il se présente avec les caractères suivants : c'est une poudre jaunâtre, terne, assez lourde, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, les acides, mais très-soluble dans les alcalis.

Il n'y a aucun rôle à faire jouer à l'air dans sa formation, puisque l'évaporation dans un alambic en donne la même quantité. Est-ce ce corps que Moretti entend désigner comme extractif oxygénable?

29. *Rendement.* — Le rendement est d'environ 15 à 20 p. 100; il varie et augmente avec la quantité d'eau dans des limites assez restreintes, il est vrai; il semble qu'on en obtienne moins avec la centaurée très-ancienne, ou en opérant par décoction : ce dernier résultat se comprend bien, car la précipitation de ce corps a lieu dès que la liqueur extractive a atteint une température de 100°. Quand la centaurée a été épuisée par l'eau, l'alcool, l'éther, on peut, en l'épuisant par l'eau ammoniacale, la dépouiller d'une matière qui, séparée par l'acide chlorhydrique, jouit des propriétés de l'apothème et se trouve alors en quantité d'autant plus grande que la centaurée est plus ancienne.

30. — En opérant sur un apothème provenant d'une seule opération avec de l'eau distillée, j'ai obtenu un rendement de cendres qui correspond à 27 p. 100 pour la partie tenue en suspension dans le liquide; ces cendres sont insolubles dans l'eau, ne bleuissent point le tournesol, ne font pas effervescence avec les acides; elles sont constituées presque exclusivement par du sulfate de chaux. Ce rendement de cendres est énorme; il n'est plus que de 3^{gr}, 2 p. 100 d'apothème pour la partie qui adhérait aux parois de l'alambic. La partie de l'apothème qui ne se dissout pas dans l'ammoniaque est presque exclusivement minérale; et au contraire, la partie soluble dans l'ammoniaque ne m'a donné que 0^{gr},475 de cendres par 100 grammes.

Ces chiffres sont variables avec les échantillons et portent avec eux leur enseignement. Si j'eusse connu ces résultats plus tôt, je me serais épargné bien des recherches à peu près infructueuses sur la nature chimique de ce précipité.

31. — La partie organique de l'apothème est très-azotée; je l'avais regardée comme étant de nature albuminoïde; mais c'est en vain que j'y ai cherché du soufre comme élément constitutif. On conçoit comment le dépôt s'effectue en considérant qu'il renferme une grande quantité de sulfate de chaux, moins soluble à chaud qu'à froid, et qui se dépose en entraînant une matière organique colorée. J'avais cru que l'apothème était une altération de la matière amère par l'ébullition dans l'eau distillée; des expériences entreprises dans le but de vérifier cette hypothèse m'ont conduit à la rejeter.

32. — L'apothème se dissout bien dans l'ammoniaque, dans la soude et

dans la potasse caustiques; la matière organique ainsi dissoute forme une liqueur brune, presque noire en masse, ne cristallisant pas, même au bout de deux ans, et l'acide chlorhydrique en sépare l'apothème. La solution ammoniacale donne par l'évaporation spontanée des écailles brunes, presque noires, parfois brillantes; elle peut donner dans les solutions des sels métalliques des précipités à peu près insolubles : ce sont de véritables sels. Il faut prendre garde de laisser à l'air une solution d'apothème avec excès d'ammoniaque; celle-ci passant à l'état de carbonate donnerait en même temps que le sel de l'apothème un carbonate métallique; d'ailleurs ces combinaisons n'offrent aucun intérêt.

La matière que je viens de décrire sous le nom mal défini d'apothème semble être le *sel essentiel de petite centaurée*, obtenu par voie humide, ainsi que l'on peut en juger par les descriptions confuses des anciens auteurs.

MATIÈRE CÉROÏDE.

33. — Rien n'est facile comme l'obtention de ce produit : après l'extrait aqueux, c'est le corps que l'on trouve en plus grande quantité dans la petite centaurée. Pour l'obtenir il faut traiter la poudre de cette plante par l'éther et évaporer ce liquide. Voici comment j'opère :

La poudre de petite centaurée est tassée dans une cloche de verre renversée, servant d'appareil à déplacement. Je verse peu à peu de l'éther à la surface : celui-ci descend graduellement, se colore de plus en plus et forme une zone verte très-foncée. Arrivé au bas de l'appareil, il s'écoule dans le récipient placé au-dessous, très-épaissi, opaque et si coloré qu'il semble noir : l'éther moins chargé qui lui succède est plus fluide et plus manifestement vert. Quand on a fait passer sur la petite centaurée une fois et demie environ son volume d'éther, la liqueur qui s'écoule est déjà d'un vert clair, elle devient d'un vert de plus en plus clair à mesure que l'on verse une plus grande quantité d'éther. En opérant sur de la centaurée récemment desséchée, la liqueur éthérée est d'un vert magnifique vue par transmission, tandis qu'elle est opaque et d'un brun très-foncé quand on l'examine par réflexion au soleil. Dès qu'on juge qu'on a versé une suffisante quantité d'éther, il faut : 1° jeter la poudre dans un alambic, pour retirer par dis-

tillation au bain-marie l'éther qu'elle retient abondamment, ou bien, ce qui vaut mieux : 2° déplacer l'éther par l'alcool pour obtenir la matière a mère pure comme il sera dit (61).

34. — Il ne faut pas tenter de déplacer l'éther par l'eau, la chose est impossible; je l'ai bien des fois tentée sans succès : la poudre de centaurée se gonfle au contact de l'eau, au point d'occuper un volume trois à quatre fois plus considérable, et tout écoulement cesse.

L'éther chargé des principes qu'il a dissous est distillé : il reste dans la cornue une masse molle qui, décantée et chauffée de manière à dégager les dernières traces de liquide, se présente sous la forme d'une cire un peu molle, presque noire, à laquelle l'eau, même bouillante, n'enlève rien.

35. *Rendement.* — 1° De la centaurée à tiges longues, grêles, et très-flexibles, simplement desséchée à l'air, pulvérisée de manière à retirer $\frac{1}{4}$ de poudre, a donné pour ce quart de poudre un rendement de 72 p. 1000;

2° De la centaurée bien desséchée, dont j'avais retiré $\frac{3}{5}$ de poudre, m'a donné 68 p. 1000. Dans des conditions à peu près semblables, j'ai obtenu 64 et 70 p. 1000; pour obtenir un épuisement théoriquement complet, il faudrait mettre en jeu des quantités formidables d'éther; aussi n'ai-je pas absolument cette prétention;

3° J'avais épuisé de la petite centaurée par l'eau : le résidu fut desséché et pulvérisé; j'obtins 920 grammes de poudre (la centaurée neuve pesait 3,200 gram.) qui m'a donné un rendement de cire brute égal à 105 p. 1000;

4° La centaurée entière, telle que le commerce la livre, peut rendre 45 à 50 p. 1000.

36. — D'autres expériences, faites toujours sur un kilogramme de matière au moins, m'ont démontré :

1° Que la poudre de centaurée fournit bien plus de matière cireuse que les débris de sa fabrication; aussi ai-je presque toujours exclu ces débris du traitement par l'éther, à cause de la masse considérable de liquide qu'il aurait fallu employer;

2° Que la première poudre obtenue donne une cire plus molle que la suivante, et si les résidus de la pulvérisation en rendent peu, elle est très-ferme. Elle semble d'autant plus ferme qu'on a employé une plus grande quantité d'éther et que l'on a opéré à une température plus élevée;

3° Que, s'il est vrai qu'on puisse retirer directement la cire en traitant la plante pulvérisée par l'éther, il est encore plus avantageux de se servir de poudre de centaurée épuisée par l'eau ; dans ce cas, la cire est absolument insipide, ce qu'il est difficile d'obtenir autrement ;

4° Que l'on peut remplacer l'éther dans l'obtention de ce produit par l'essence de térébenthine et la benzine, et obtenir à peu près autant de produit. Mais la distillation de ces liquides est très-difficile, le produit sent fortement ou l'essence de térébenthine ou la benzine, quand bien même on le maintient longtemps à l'étuve et qu'on le fait bouillir des jours entiers avec de l'eau distillée ;

5° Que le sulfure de carbone, même employé en grande quantité, enlève seulement une matière cireuse molle, glutineuse, noire en masse, jaunâtre en couche mince, très-élastique, absolument insipide, devenant verte au contact de l'acide azotique étendu et froid ;

6° Que l'alcool, au contraire du sulfure de carbone, enlève la partie la plus solide de la matière céroïde, mais le rendement est plus faible qu'avec l'éther. Si l'on traite par l'éther la petite centaurée déjà épuisée par l'eau et par l'alcool à 86°, on obtient une matière céroïde, molle, élastique, comme celle que donne le sulfure de carbone, plus molle encore, qui, ajoutée à la matière céroïde ferme et même friable qu'a donnée l'alcool, complète le rendement normal ;

7° Que la couleur verte de la poudre disparaît dans ces traitements : elle devient rougeâtre. L'odeur de la poudre disparaît aussi entièrement par le traitement éthéré ; nouvel exemple à ajouter à ceux que M. Millon a le premier signalés dans son travail sur l'extraction du parfum des fleurs en Algérie ;

8° Que les racines ne donnent que très-peu de matière céroïde ; la matière qu'on en retire n'est pas verte, ce qu'il était facile de prévoir, puisqu'elles ne subissent pas l'action de la lumière ; elle semble différer encore de celle des tiges par d'autres caractères. Elle donne par l'acide azotique le corps que j'étudierai sous le nom de cire azotique (46).

37. *Propriétés physiques, chimiques.* — La matière céroïde se présente avec la consistance d'une cire assez ferme pour conserver la forme qu'on lui a donnée, assez molle pour se laisser façonner entre les doigts. Elle

semble noire en masse et verdâtre quand on l'étire. J'ai vainement tenté de la décolorer par les divers procédés déjà mis en usage pour décolorer la cire animale et la cire végétale du commerce; je n'ai obtenu que des résultats défectueux, car j'agissais sur un corps fort complexe qui ne saurait guère prendre rang dans le groupe des cires. Le chlore n'atteignait pour la blanchir qu'une surface si mince, qu'il fallut avoir recours à un artifice particulier que j'exposerai plus loin. Etalée en lames extrêmement minces pendant deux mois de l'été de 1861, au soleil et à toutes les intempéries, elle n'a pas subi la moindre décoloration; elle paraît même plus noire, parce que le soleil l'a fondue à la surface.

38. — Je savais par l'observation directe que la centaurée perd avec le temps sa teinte verte pour ne garder qu'une teinte jaunâtre; ce phénomène de décoloration se produit même à la lumière diffuse en moins d'une année. Je cherchai à mettre à profit cette remarque pour obtenir de la cire incolore; pour cela, j'exposai pendant trois mois de l'été 1861, dans un jardin, de la centaurée entière, mais épuisée par l'eau, puis je traitai la poudre qu'elle me fournit par l'éther, de la façon déjà décrite. J'obtins, non pas une cire molle, mais friable, peu colorée et d'un vert bien net. Le résidu de la pulvérisation fut à son tour traité, non pas par l'éther, mais par l'alcool à 87°, et l'évaporation du liquide fournit une matière verte, friable, mais plus foncée que la précédente. Je m'attendais à un rendement un peu plus élevé que celui que j'ai obtenu, mais le produit est en grande partie privé de matière verte et semble renfermer une beaucoup plus grande quantité de matière solide (54) que d'habitude, comme si la matière molle (56) s'était convertie partiellement en matière solide (54) par l'action de l'air. Je recommencerai cette expérience avec de la centaurée non épuisée par l'eau.

J'ai conservé de la matière céroïde brute pendant plus de deux ans, dans divers endroits, humides ou secs, obscurs ou éclairés, sans jamais y voir la plus légère trace de rancidité.

39. — Elle possède une odeur exactement semblable à celle de la petite centaurée desséchée, mais beaucoup plus forte et plus délicate. Sa densité varie de 1025 à 1060; elle est d'autant plus grande que ce corps offre une consistance plus ferme. Soumise à l'action de la chaleur, elle se ramollit de plus en plus, mais il est impossible de l'amener à une consistance vraiment

liquide en élevant la température. Elle est soluble, mais inégalement, dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Plus loin je montrerai que ces liquides peuvent servir aussi à son dédoublement (52).

40. — J'ai versé dans une solution alcoolique chaude de matière céroïde un égal volume d'eau distillée pour l'obtenir dans un grand état de division. J'ai fait passer un courant de chlore dans ce magma vert, et j'en ai ainsi amené la décoloration. Le corps qui provient de cette réaction est sec, il a une légère teinte jaune; dissous dans l'éther et abandonné à l'évaporation spontanée, il retient longtemps l'éther sans se dessécher et reste mou. Il donne par l'acide azotique le produit que je décrirai plus loin sous le nom de cire azotique, comme la matière cireuse qui n'a pas subi l'action du chlore.

41. — *Action des alcalis.* — J'ai tenté bien des fois d'obtenir avec la soude caustique, la chaux, la baryte, des combinaisons qui me permissent de dédoubler la matière céroïde; j'ai dû renoncer à ces essais qui me semblaient la transformer, et souvent ne rien produire : d'ailleurs je n'ai aucun résultat digne d'être relaté.

42. — *Action des acides.* — L'acide azotique m'a fourni des résultats que je vais développer peut-être un peu longuement. Deux cas sont à considérer : 1° on fait réagir un poids d'acide égal à celui de la matière cireuse; 2° on emploie un poids d'acide quintuple.

43. — *Premier cas.* — Si l'on emploie un poids d'acide azotique égal à celui de la cire brute, et que l'on chauffe dans une capsule de porcelaine, on voit graduellement la matière passer du noir au jaune miel, boursoufler considérablement

> ainsi que la bouillie,
> Qui par un trop grand feu s'enfle, croît sur ses bords
> Et de tous les côtés se répand au-dehors.
>
> (MOLIÈRE, *L'Étourdi.*)

Il faut veiller sans cesse à l'opération, faciliter le dégagement des vapeurs nitreuses à l'aide d'une baguette de verre, et pour assurer le résultat, étendre l'acide d'un peu d'eau. Si l'on arrête l'opération dès que la matière est d'un beau jaune de miel, qu'on jette celle-ci dans l'eau distillée pour en-

lever l'acide, et la malaxe dans l'eau distillée tiède jusqu'à ce que les eaux de lavage n'offrent plus une réaction acide, on obtient une matière jaune, un peu molle, facile à étirer, à la façon du sucre tors, et présentant alors les plus magnifiques reflets dorés que l'on puisse imaginer. Ainsi étirée, cette matière ressemble à l'or le plus pur, et si la main ne pouvait apprécier l'immense différence de densité des deux corps, l'illusion pourrait être complète.

Une masse de 120 gr. de ce produit, conservé pendant tout le mois de septembre 1860, a triplé de volume, et présentait une structure finement et régulièrement celluleuse. Récemment préparée, elle subissait facilement l'empreinte du doigt, comme une cire à modeler un peu ferme; devenue celluleuse et boursouflée, elle est cassante, friable, cède sous la pression du doigt, mais en se brisant. Cette matière est odorante par elle-même; il se joint à son odeur propre l'odeur des vapeurs nitreuses quand le lavage n'a pas été suffisant.

44. — *Deuxième cas.* — Si l'on emploie un poids d'acide azotique cinq à dix fois plus considérable que celui de la matière céroïde brute, et que l'on ait pris soin d'ajouter cet acide par partie, on observera d'abord la réaction décrite dans le cas précédent. Puis le boursouflement diminue, la matière devient d'un jaune plus pur; on peut alors chauffer plus régulièrement sans crainte de voir la matière franchir les bords de la capsule. Quand la plus grande quantité de l'acide azotique se trouve dégagée, on ajoute de l'eau distillée à plusieurs reprises, de manière à débarrasser le produit par une longue ébullition des dernières portions d'acide azotique qu'il retient encore.

45. — La matière ainsi obtenue, malaxée dans l'eau distillée chaude, souvent renouvelée, jusqu'à ce qu'elle ne devienne plus acide, et même plusieurs fois après qu'on a obtenu ce résultat, se laisse étirer, mais il faudra la ramollir dans de l'eau très-chaude; étirée, elle n'offrira pas le bel aspect doré de la matière obtenue avec un poids égal d'acide. J'ai cru pendant longtemps qu'elle ne boursouflait pas avec le temps; j'en avais conservé pendant quinze mois sans que ce phénomène se produisît; mais pendant l'été de 1861 (plus chaud que celui de 1860), je l'ai vu doubler de volume, sans que l'éclat et la forme eussent subi de changement. Elle est

d'autant moins facile à ramollir dans l'eau chaude, qu'elle a été obtenue en épuisant l'action d'une plus grande quantité d'acide azotique. J'ai même épuisé l'action d'un poids d'acide cinquante fois plus considérable que celui de la cire brute; le produit est alors extrêmement dur.

46. *Propriétés physiques et chimiques.* — J'appellerai *cire azotique*, nom auquel je n'attache qu'une idée d'origine, et ce, faute d'un meilleur nom, le produit de la réaction de l'acide azotique sur un poids de cire brute cinq fois moindre. C'est un corps complexe, mais qui m'a semblé néanmoins mériter une description spéciale.

C'est de la cire azotique préparée avec un poids quintuple d'acide que je parlerai ici. Ce corps est d'un beau jaune clair, brillant à la surface, terne dans sa cassure, assez dur, friable, plus lourd que l'eau, doué d'une odeur qui n'est pas désagréable, insipide s'il a été bien lavé; il se ramollit dans l'eau chaude, peut se façonner facilement pendant qu'il est mou; si on le chauffe, même à une température assez élevée, il ne devient jamais liquide. Il boursoufle, prend une structure finement celluleuse, quand on le maintient pendant longtemps à une température de 25 à 30 degrés. La tendance au boursouflement est en raison inverse de la quantité d'acide azotique employée à produire ce corps.

Chauffé à une température suffisamment élevée, il brunit, noircit ensuite, dégage une abondante quantité de vapeurs blanches, légères, aromatiques, ayant à peu près l'odeur que dégage l'oliban et la myrrhe soumis à la distillation sèche. Il reste comme résidu une matière d'un beau noir, brillante, ayant l'aspect du bitume de Judée, encore soluble dans l'éther, et qui se transforme rapidement, par une température plus élevée, en un charbon brillant. Comme avec toutes les matières non volatiles très-oxygénées (sucre, acide tartrique), le résidu de charbon est considérable.

Conservé pendant un temps très-long, il se recouvre de cristaux fins, incolores, très-brillants, qui grandissent avec le temps; au bout d'un an, il n'est pas besoin de se placer à une lumière un peu vive pour les observer: j'ignore quelle est leur nature.

Il est absolument insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool; mais il y a, surtout à froid, un dépôt insoluble. Il est extrêmement soluble dans l'éther, mais il y laisse aussi un résidu insoluble. Quand on le sépare

de sa combinaison avec la soude au moyen d'un acide, l'acide acétique, par exemple, il est pulvérulent, et cet état de division rend bien manifeste sa déliquescence dans la vapeur d'éther; en faisant tomber de la vapeur d'éther sur cette poudre, elle brunit, s'agrége en se ramollissant : c'est donc un nouveau corps éthérométrique.

47. Quelques autres remarques peuvent trouver place ici :

1° La solution éthérée de ce corps, filtrée et abandonnée à l'évaporation spontanée dans une capsule de porcelaine, retient fortement les dernières portions d'éther, lors même qu'on l'étend en couche très-mince sur les parois de la capsule. La matière reste molle, plus colorée, parce qu'elle est plus transparente, même après plusieurs mois d'exposition à l'air. L'éther semble avoir modifié le corps soumis à son action dissolvante : M. Chevreul a observé des faits de ce genre dans l'analyse des corps gras.

2° Le produit entièrement soluble dans l'éther peut se combiner entièrement à la soude caustique; si on le sépare de sa combinaison alcaline au moyen de l'acide azotique ou de l'acide acétique, le précipité ne se redissout plus d'une façon complète dans l'éther. On dirait que l'alcali exerce aussi une action spéciale sur ce corps, car le produit que l'acide en a séparé n'a plus la couleur jaune citron du produit primitif; il est devenu plus foncé, jaunâtre.

3° Si l'on triture à froid de la cire azotique brute avec de l'eau distillée, et qu'on lave la poudre avec de l'eau distillée sur un filtre, de manière à ne laisser aucune trace d'acide interposé, on remarque que cette poudre conserve son odeur propre sans mélange d'odeur nitreuse. En dissolvant ce produit dans l'alcool et maintenant le flacon fermé à une température de 50°, il se développe une odeur de fruits des plus suaves et des plus prononcées. L'odeur de fruits est bien plus intense et plus rapide à se former quand la cire azotique n'a pas été aussi soigneusement privée d'acide azotique, parce que, dans ce cas, il se forme un peu d'éther nitreux. Il est vrai que, quelque bien lavée que soit la cire azotique, même par trituration à froid et lavages prolongés, on ne peut la conserver longtemps, même à l'abri de l'air et de la lumière, sans qu'elle prenne une odeur nitreuse bien sensible à l'odorat, et accusée par le bouchon de liége qui ferme le flacon.

48. — La soude, la potasse, l'ammoniaque caustiques et leurs carbonates

dissolvent la cire azotique en laissant un petit résidu insoluble. La liqueur sodique est rougeâtre si elle est très-étendue, presque noire en masse si elle est concentrée; évaporée en consistance de sirop épais, elle ne se dessèche pas spontanément, même après quinze mois, et ne cristallise jamais. Cette liqueur sodique est insoluble dans l'éther; elle réduit le réactif de Fehling; desséchée, elle offre une masse brunâtre comme un extrait. La saturation est parfaite; l'acide carbonique ne sépare pas la cire azotique de sa combinaison sodique, et la plus petite gouttelette d'acide acétique donne un précipité que l'on ne peut redissoudre qu'avec une quantité correspondante d'alcali.

49. — La combinaison sodique, ainsi que les autres combinaisons alcalines, peut donner des sels par double décomposition : ces sels sont insolubles toutes les fois que les carbonates le sont; je n'ai rien trouvé de remarquable dans l'étude très-superficielle que j'en ai faite; tous ces sels sont amorphes, d'une couleur extrêmement foncée, et brunissent encore par la dessiccation. J'ai préparé, et je pourrai les montrer encore, les sels de chaux, de manganèse, de fer, de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent.

50. — J'ai cherché à obtenir ces sels au moyen de la cire azotique dissoute dans l'alcool ou dans l'éther, et des solutions alcooliques d'acétates métalliques : les combinaisons ainsi obtenues ont la couleur claire des sels ordinaires, au contraire des précédents, mais ils sont mal définis; l'acide acétique qui devient libre tend à les décomposer. Mes premiers essais n'ayant pas été heureux, je n'ai pas cru devoir les poursuivre plus longtemps; il me fallait préparer tous les réactifs dont j'avais besoin, et j'opérais sur un produit complexe, ainsi que je le démontrerai plus loin.

Il résulte de l'examen des faits qui précèdent que les dissolvants neutres ou alcalins semblent modifier le produit que j'ai désigné sous le nom impropre de cire azotique; c'est un produit complexe dont j'étudierai plus loin les éléments constitutifs.

51. ***Produits secondaires de l'action de l'acide azotique sur la matière céroïde.*** — 1° Quand on évapore l'acide azotique faible qui surnage la cire azotique, et que par une addition répétée d'eau distillée et une ébullition prolongée on en dégage les dernières vapeurs azotiques, on obtient des cristaux d'acide oxalique 1 à 2 p. 100 du poids de la cire brute employée.

Il m'a semblé que l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique à l'acide azotique augmentait la quantité d'oxalique.

2° L'eau-mère qui baigne ces cristaux est jaune, encore acide, si on la réunit à leurs eaux de lavage, alors qu'elle ne peut plus donner d'acide oxalique, elle fournit une matière blanche qui contient de l'oxalate de chaux, si la matière céroïde n'était pas complétement soluble dans l'éther rectifié et parfaitement exempte de matière amère. Mais elle est formée pour la plus grande partie par une substance blanche, amorphe, complexe, formée d'acides gras en partie solubles dans l'eau : cette substance est complexe, elle ne s'est pas reproduite avec des caractères constants dans mes diverses expériences; son poids est tantôt supérieur, tantôt inférieur à celui de l'acide oxalique déjà obtenu. Je n'ai pas cherché à l'étudier davantage, parce que j'en possède de trop faibles quantités.

3° Enfin, quand une ébullition prolongée avec de l'eau distillée a chassé toute trace d'acide azotique, on obtient par évaporation à sec une matière visqueuse, jaune, d'un poids généralement un peu inférieur à celui de l'acide oxalique obtenu, et qui présente des propriétés assez voisines de celles de la cire azotique elle-même.

Si l'on réunit le poids de ces trois substances à celui de la cire azotique obtenue, on a constamment un poids supérieur de $\frac{1}{10}$ environ à celui de la cire brute employée.

52. *Des principes constituants de la matière céroïde.*

Jusqu'ici je n'ai étudié que la matière céroïde brute; je vais placer ici l'étude de ses principes constituants. J'avais entrevu depuis longtemps la possibilité de dédoubler la matière céroïde, mais mes dernières expériences ont seules pris un caractère assez tranché pour que j'aie cru devoir les publier. C'est en prenant pour point de départ les remarques du § 36 que suis parvenu aux résultats que je vais exposer.

Si l'on soumet à l'action de l'alcool à 86° bouillant, la matière cireuse brute, on la dédouble en une matière plus molle, plus noire, qui ne se dissout pas, et en une matière verte, ferme, qui se dissout et que l'on précipite de sa solution alcoolique par l'eau distillée. En répétant un grand nombre de fois l'action de l'alcool bouillant sur chacun des deux produits d'un premier traitement, on enlève de plus en plus à la matière molle et

noire la matière dure et vert clair qu'elle renferme; comme aussi on débarrasse la matière ferme, vert clair, de la matière molle et noire qu'elle contient encore.

53. — C'est donc à une action dissolvante inégale de l'alcool sur la matière céroïde brute qu'on en doit le dédoublement. Si l'on remplace l'alcool par l'éther ou par le sulfure de carbone, c'est le contraire qui arrive : l'éther et le sulfure de carbone dissolvent beaucoup plus facilement la matière molle et noire que la matière dure et verte; l'application de ces deux dissolvants est bien préférable à celle de l'alcool, après deux traitements par l'alcool bouillant, pour amener un dédoublement plus prompt et plus parfait de la matière céroïde.

54. *Produit solide*. — Le produit solide résultant des traitements précédents est toujours d'un vert clair, et comme chaque traitement destiné à le priver de plus en plus de matière colorante en diminue la quantité, il m'a été pendant longtemps impossible d'en obtenir la décoloration complète par la simple action des liqueurs neutres. Si l'on dissout ce produit dans l'alcool à 86°, si l'on ajoute à la liqueur verte un poids de noir animal au moins égal à celui du corps dissous, et si l'on maintient le flacon fermé à une température de 40 à 45° pendant deux jours au moins, on voit la liqueur se décolorer graduellement, perdre sa couleur verte et ne conserver plus qu'une très-légère teinte jaune. En filtrant cette liqueur et y ajoutant deux fois son volume d'eau distillée, on précipite une matière blanche qu'on recueillera sur un filtre; en faisant subir encore une fois à cette matière l'action du noir animal, on l'obtiendra avec les caractères suivants :

55. — C'est une poudre blanche, très-douce au toucher, adhérente aux doigts, plus dense que l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, bien moins soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'éther, le chloroforme, absolument insoluble dans l'eau, insipide et inodore. Je n'ai jamais réussi à la faire cristalliser dans ses dissolvants; elle apparaît au microscope sous la forme d'une poudre absolument amorphe, mais douée d'une certaine translucidité. Elle fond à une température très-élevée, en jaunissant, puis elle passe au brun; elle ne donne aucun résidu au chalumeau. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et froid, en très-petite proportion; l'eau sépare de cette dissolution sulfurique un corps pulvérulent, presque blanc, devenant un

peu jaunâtre par la dessiccation, très-friable, offrant sous la dent la sensation d'une résine insipide, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, et donnant par l'action de l'acide azotique le même produit jaune que si elle n'avait pas subi l'action de l'acide sulfurique.

La matière blanche que je viens d'étudier me semble pouvoir être regardée comme une résine neutre; elle n'est point azotée; je ne connais aucune combinaison de ce corps. Je propose de donner à ce produit le nom de *Centauri-rétine*, qui rappellera à la fois son origine et sa nature chimique.

56. *Produit mou.* — Ce corps est plus léger que l'eau; il est d'autant plus léger qu'il est plus mou; il adhère aux doigts comme une matière visqueuse; presque noir en masse, il est jaune verdâtre en couche mince, et d'un beau vert au contact de l'acide azotique étendu et froid. Il est absolument insoluble dans l'eau, bien plus soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, que dans l'alcool. Il a une assez grande tendance à se couvrir de moisissures; c'est un produit complexe, non azoté, qui renferme de la chlorophylle et une matière visqueuse comme la glu, ou comme le caoutchouc que l'*Asclepias syriaca* fournit quand on le traite par le sulfure de carbone. Les alcalis caustiques, même bouillants, semblent ne point attaquer ce corps.

57. *Action de l'acide azotique sur les principes constituants de la matière céroïde.* — Il m'a semblé intéressant d'étudier l'action de l'acide azotique sur la centauri-rétine et sur le produit mou et complexe qui constituent la matière céroïde brute.

L'acide azotique transforme la centauri-rétine en un produit jaune serin, bien plus dur que le produit décrit sous le nom de cire azotique brute, et en différant bien parce qu'il est entièrement soluble dans l'éther; il se ramollit à une température plus élevée que la cire azotique brute.

L'acide azotique transforme le produit mou, formé de chlorophylle et d'une matière analogue au caoutchouc, en un produit assez semblable à celui que donne la centauri-rétine, mais plus mou, plus foncé en couleur, encore flexible à froid quand on a épuisé sur lui l'action d'un poids d'acide azotique cinq fois plus considérable. Il se liquéfie à une température très-peu élevée, sans avoir, non plus que le précédent, un point de fusion que l'on puisse préciser. Il est complétement soluble dans l'éther et dans l'alcool,

et la solution éthérée est plus éthérométrique que celle du produit précédent; la solution éthérée retient l'éther avec une telle persistance, qu'au bout de plusieurs mois d'exposition à l'air le produit est encore mou.

La cire azotique brute ne diffère pas par ses propriétés de ces deux produits : elle n'est pas entièrement soluble dans l'éther froid, mais cela tient à ce qu'elle renferme de la matière amère (69), tandis que la centauri-rétine et la matière molle s'en trouvent complétement débarrassées par le traitement qu'il faut faire subir à la matière céroïde brute pour la dédoubler.

Le produit de l'action de l'acide azotique sur la centauri-rétine et sur la matière molle renferme de l'azote que l'on peut en dégager en le chauffant avec un alcali caustique, tandis que ni la centauri-rétine ni le produit complexe mou qui renferme la matière colorante verte ne renferme d'azote.

58. — Je termine ici ce que j'ai à dire du produit que j'ai désigné sous le nom de matière céroïde : c'est peut-être ce corps que Stollmann a appelé *chlorophylle*. Au lieu de ce mot mal défini *chlorophylle*, et qu'on a pu écrire à la simple vue de la plante, puisque ses tiges sont vertes, j'ai substitué une étude qui m'a coûté bien du temps, et quoique défectueuse encore, j'espère qu'avec un peu de bienveillance on me saura gré de l'avoir publié.

MATIÈRE AMÈRE.

58. — L'eau distillée, même froide, suffit à dépouiller la petite centaurée de toute saveur; la chose, facile avec la centaurée à tiges longues, peu amères, est très-difficile avec la centaurée à tiges courtes, roides, très-amères.

L'alcool, seul aussi, peut enlever toute sa saveur amère à la centaurée; mais l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine ne l'en dépouillent jamais complétement; c'est à peine s'ils en enlèvent quelques traces.

59. — Je décrirai deux matières amères : l'une très-solide, sèche; l'autre molle comme une térébenthine.

Je vais décrire deux procédés d'extraction pour la matière amère solide : l'un a rapport au traitement aqueux; le second au traitement éthéro-alcoolique.

60. *Premier procédé.* — Je reprends par l'alcool l'extrait aqueux de la

centaurée évaporé en consistance sirupeuse, et je filtre pour séparer l'apothème. L'extrait alcoolique obtenu, je l'évapore au bain-marie, et après dégagement complet de l'alcool je trouve au fond du bain-marie une matière molle, brune, résinoïde, qu'on peut malaxer sous un filet d'eau, comme le gluten, pour la débarrasser de l'extrait aqueux qui la mouille. L'extrait aqueux qui surnage a gardé une saveur amère; mais quelle immense différence d'intensité dans l'amertume des deux produits! J'ignore à la faveur de quels éléments la matière amère se dissout dans l'eau quand on traite la plante par ce liquide, car elle y est insoluble quand elle est isolée.

Encore hydraté, ce corps se laisse étirer en présentant de beaux reflets soyeux; mais si on l'a desséché en le roulant et le pressant longtemps entre les doigts, il devient plus fragile, cesse de donner des reflets chatoyants uniquement dus à l'eau interposée. Desséchée à l'étuve, cette substance est brune, très-molle, facile à se diviser et à rester en suspension dans l'extrait obtenu avec la plante fraîche; elle est presque noire si la centaurée était ancienne, friable, amère, donnant une assez notable quantité de cendres. C'est manifestement par toutes ses autres propriétés le produit suivant qui seul est pur.

61. *Deuxième procédé.* — J'ai déjà exposé le procédé d'extraction de la matière céroïde; j'y reviens. Quand l'éther qui s'écoule est peu coloré, je sépare la liqueur éthérée pour la distiller, en retirer de la matière céroïde et de l'éther non alcoolique. Cela fait, je verse sur la poudre de centaurée de l'alcool à 86° au moins, afin de déplacer l'éther : ce déplacement s'effectue merveilleusement bien.

L'éther déplacé tombe dans le récipient, on l'y laisse; l'alcool descend graduellement; une zone brune indique nettement la partie de la poudre déjà atteinte par ce liquide, puis une épaisse liqueur jaune rougeâtre tombe dans le récipient qui renferme déjà la liqueur éthérée verte déplacée. A mesure que le liquide brun alcoolique s'écoule, la matière amère tombe au fond du vase; voici pourquoi : la matière amère est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther; ce dernier le précipite de sa solution alcoolique et s'empare de l'alcool. Il est assez digne de remarque que le premier produit ainsi obtenu ne cède rien à l'eau, bien que l'alcool dissolve très-bien l'extrait aqueux de centaurée, si toutefois on a employé de l'alcool très-concentré.

On a cessé de verser de l'alcool dès que la liqueur qui s'écoule est peu colorée; on décante alors la liqueur éthéro-alcoolique qui surnage la matière amère pour la distiller, et pour cela on peut impunément renverser complétement le vase sans que la matière amère s'écoule, tant elle est épaisse; on lave le flacon avec de l'éther neuf, puis on le maintient renversé toute une journée : peu à peu la matière amère s'écoule, on la reçoit sur un vase à fond plat pour la dessécher. Si cette dessiccation a lieu à l'étuve, la matière amère prend une structure spongieuse qui en décuple le volume et lui donne un assez brillant éclat.

En opérant comme je viens de le dire, sans aucune intervention de la chaleur, et à l'aide de dissolvants neutres, on peut obtenir la matière amère dans un grand état de pureté.

Il ne faut guère compter sur un déplacement de l'alcool par l'eau, à moins d'une grande habitude; encore l'opération est-elle des plus difficiles : il faut enlever fréquemment la couche supérieure de la poudre à mesure que l'eau la pénètre et en quadruple le volume. Il vaut mieux presser la poudre ainsi humectée d'alcool, la traiter ensuite par l'eau pour faire servir l'extrait à l'obtention de l'érythro-centaurine.

62. *Rendement.* — Stollmann, disant que la centaurée renferme 15 p. 100 de matière amère, a sans doute pris pour telle l'extrait alcoolique obtenu directement par l'action de l'alcool sur la centaurée, et débarrassé par l'eau de toutes les matières solubles dans ce dissolvant; il y comprendrait une partie de la cire brute; encore ce chiffre serait-il trop élevé. C'est environ 20 grammes de matière amère desséchée que j'ai obtenus par kilogramme de centaurée desséchée.

63. *Propriétés physiques et chimiques.* — La matière amère obtenue par le second procédé est transparente, demi-liquide; elle peut se dessécher spontanément à l'air, pour donner des écailles d'un jaune rougeâtre. Si on la dessèche à l'étuve, elle boursoufle, prend une structure très-spongieuse, légère, brillante au soleil, conservant parfois, avec une certaine ténacité, l'odeur de l'éther : ce dernier n'était pourtant qu'interposé dans sa masse.

La matière amère paraît, avant sa dessiccation, infiniment plus amère que lorsqu'elle est sèche; cela se conçoit : molle, elle se dissout ou se divise presque instantanément au contact de la salive (presque toujours alcaline),

tandis qu'il faut un temps plus long pour la matière sèche. La saveur amère, et si franchement amère de ce produit, n'implique pourtant point des propriétés chimiques bien tranchées ; les sensations perçues par nos organes, par le sens du goût principalement, ne répondent pas nécessairement à des caractères physiques et chimiques aussi parfaitement accusés.

Elle est inodore, ou presque inodore, insoluble dans l'eau pure, bien qu'elle lui communique une très-légère teinte jaune et son amertume, même après des lavages prolongés, ce qui tient à des traces infinitésimales de matière qui se dissolvent. Elle se dissout bien dans l'alcool, et pas du tout dans la benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine et le sulfure de carbone. L'éther la précipite de sa solution alcoolique, si bien que la liqueur éthéro-alcoolique qui surnage est incolore. Elle se dissout facilement dans l'acide acétique ; l'eau précipite la dissolution alcoolique.

64. — Elle est soluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque caustiques : les solutions sont brunes, moussent par l'agitation, réduisent toujours la liqueur de Fehling, quelque bien lavée à l'eau distillée que soit la matière avant d'être dissoute dans la liqueur alcaline. Au moyen de cette dissolution alcaline et des solutions des sels métalliques, on peut obtenir des sels insolubles quand les carbonates le sont ; tous sont amorphes, apparemment sans intérêt, peut-être parce que je n'en ai préparé qu'un petit nombre sans m'attacher à leur étude. La matière amère se comporte donc comme une substance acide, et c'est à elle surtout qu'il faut attribuer la réaction nettement acide d'une décoction de centaurée dans l'eau distillée.

65. — Si l'on verse du brôme un peu en excès dans une dissolution alcoolique de matière amère, qu'on laisse l'alcool s'évaporer à l'air libre, et qu'on lave le résidu à l'eau distillée pour le priver de l'acide brômhydrique qu'il renferme, on obtient une matière d'un rouge-brun, qui possède à peu près les mêmes propriétés que la matière amère primitive, mais absolument dépourvue d'amertume. On obtient le même résultat en triturant la matière amère sous l'eau en présence du brôme. Pour enlever plus complétement l'acide brômhydrique, on peut dissoudre le produit dans l'alcool et le précipiter par l'eau ; j'ai vainement essayé d'obtenir ce nouveau corps à l'état cristallisé ; je me suis assuré qu'il ne renfermait pas de brôme. L'iode détruit aussi la saveur amère de la matière amère de la centaurée.

66. — La matière amère de la centaurée se dissout dans l'acide sulfurique à 66° froid, la liqueur est d'un jaune-brun; en l'étendant de cent fois son volume d'eau distillée, on en sépare une poudre brun jaunâtre, non amère, insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'alcool, soluble entièrement dans les alcalis, et ne donnant aucun résidu au chalumeau. La liqueur sulfurique surnageante, même après saturation, n'a conservé aucune amertume.

67. — L'acide azotique la convertit en acide oxalique; j'en ai préparé bien des fois, et je crois pouvoir dire que le rendement est à peu près le même qu'avec l'amidon. Guillemin (*Thèse* à la Faculté de médecine de Paris, 30 août 1832) avait remarqué que quelques extraits amers donnaient de l'acide oxalique par l'acide azotique; il en avait conclu qu'ils devaient contenir du sucre : c'était à la matière amère seule qu'il fallait le plus souvent attribuer la formation de ce produit.

68. — On a déjà dit que bien des plantes amères (gentiane, absinthe, petite centaurée) ne renfermaient point de tannin. Il est pourtant vrai, bien que l'on ait avancé le contraire, que le produit de la macération de la petite centaurée dans l'eau distillée précipite en noir par le sesquisulfate de fer ou tout autre sel de peroxyde de fer; mais ce résultat est dû à la matière amère, ainsi que j'ai pu m'en assurer directement.

J'ai souvent employé les expressions *plus amer*, *moins amer*, sans jamais indiquer de rapports numériques; j'ai pourtant fait quelques essais dans ce sens, mais il m'a été impossible de fixer une unité qui pût servir de comparaison exacte. Le sens du goût se blase facilement; la saveur trop amère des solutions même très-étendues ne permet pas de renouveler fréquemment les essais de comparaison, et comme il est difficile d'amener deux solutions à avoir exactement une amertume d'égale intensité, on ne peut conclure que des à peu près de la comparaison des volumes. D'autre part, si l'on partage en deux parties égales le produit de la macération d'un poids quelconque de petite centaurée, et que l'on chauffe l'une d'elles à 100°, elle possédera après le refroidissement une saveur assez différente de celle qui n'aura pas été chauffée pour que l'on ne puisse plus établir une comparaison exacte : c'est encore plus difficile quand les dissolvants ne sont point identiques.

69. — J'ai dit (59) que je décrirais deux matières amères ; j'ai déjà décrit la matière amère solide et sèche, je vais maintenant m'occuper de la matière molle.

Quand on traite l'extrait aqueux de la centaurée par l'éther pour en obtenir l'érythro-centaurine, on obtient, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer (21), une matière jaune demi-liquide, ou presque solide, qui enveloppe parfois les cristaux d'érythro-centaurine à la façon d'une térébenthine. Cette matière est un peu soluble dans l'éther, le colore en jaune; elle est soluble en petite proportion dans le chloroforme, très-peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout en proportion notable dans l'eau bouillante; par refroidissement cette solution se trouble, devient laiteuse, puis les globules se réunissant donnent bientôt des globules plus considérables qui constituent un dépôt oléagineux; celui-ci prend une consistance plus grande par le refroidissement complet. L'alcool dissout cette matière amère avec une grande facilité.

La matière amère obtenue ainsi qu'il vient d'être dit communique, même après des lavages prolongés à l'eau distillée, une saveur très-amère à l'eau, saveur bien plus intense que celle que donne la matière solide déjà décrite. Ce qui la distingue essentiellement de cette dernière, c'est qu'elle ne se dessèche jamais, ne devient point cassante, même par un séjour prolongé sous la cloche de la machine pneumatique, et qu'elle se dissout dans l'eau bouillante pour se précipiter presque complétement par le refroidissement. Ce qui la rapproche de la matière amère solide, c'est qu'elle donne de l'acide oxalique par l'acide azotique, et qu'elle fournit des combinaisons métalliques dans les mêmes conditions que la matière solide.

Je dirai plus : il m'est souvent arrivé d'obtenir de la matière amère solide qui restait poisseuse au contact des doigts, et même impossible à dessécher, bien qu'elle eût été obtenue par déplacement et précipitation par l'éther (61) ; je puis regarder la matière molle comme un produit du dédoublement de la matière amère complexe contenue dans la plante. J'ai cru pendant longtemps que c'était à une réaction de l'eau sur la matière amère solide qu'il fallait en attribuer la formation ; mais depuis que par le traitement éthéro-alcoolique direct je suis parvenu à obtenir la matière amère molle, et uniquement molle, avec certains échantillons de centaurée, j'ai dû

renoncer à cette idée. Il va sans dire que j'ai toujours eu soin de laver à l'eau distillée le produit ainsi obtenu pour m'assurer que l'extrait aqueux n'entrait pour rien dans sa consistance.

70. — Je disais (20) que je ferais connaître la source de l'odeur de la petite centaurée; eh bien! c'est à la matière molle et amère obtenue en traitant l'extrait aqueux de centaurée par l'éther qu'il faut l'attribuer. La matière amère molle possède une odeur presque identique à celle de l'eau distillée de centaurée, et quand on distille de l'eau sur cette substance, le produit distillé possède à un haut degré l'odeur de l'eau distillée naturelle de la petite centaurée. Ce résultat a été observé par moi pour la première fois il y a quinze mois, avec de l'eau additionnée d'eau sulfurique (je cherchais à faire du glucose avec la matière amère); j'ai pu me convaincre par de nombreuses expériences qu'il suffisait d'employer de l'eau simple pour avoir un produit d'odeur presque identique à l'eau distillée naturelle. Quand on emploie la matière amère solide et friable (63), l'odeur est infiniment moins intense; je ne puis m'empêcher d'attribuer le développement de l'odeur à l'action de l'eau bouillante sur la matière amère, car celle-ci n'a nullement l'odeur de son eau distillée avant d'avoir subi le contact de l'eau bouillante.

L'eau distillée artificielle ne saurait en aucune façon remplacer l'eau distillée normale, elle n'est pas acide et peu sapide; d'ailleurs, jamais le contact d'une essence n'a pu donner à l'eau distillée simple les propriétés d'une eau distillée préparée comme le recommandent les saines doctrines pharmaceutiques.

Je n'ai pas pu, malgré d'assez sérieuses tentatives, donner à l'histoire des deux modalités de la matière amère un caractère plus scientifique; je n'ai pas réussi à obtenir de combinaisons bien définies, puisque je n'ai jamais acquis la certitude que je n'opérais pas sur un mélange. Si je n'avais, pendant un temps si long, étudié la petite centaurée provenant de divers pays, et prise à différentes époques de végétation, j'aurais peut-être moins hésité : j'ai dû reconnaître que le lieu de la récolte, la saison, l'ancienneté de la plante, et bien des conditions qui m'échappent encore avaient une influence marquée sur les qualités du produit que j'ai étudié sous ce titre : *Matière amère*, mais je ne saurais la formuler ici avec précision : il y a là un nouveau sujet d'étude.

La matière amère tient par ses propriétés chimiques du tannin et des sucres ; je sais qu'elle ne renferme pas d'azote, mais j'ignore sa composition centésimale exacte.

71. — Je ne puis, faute d'expériences qui me soient propres, affirmer que la matière amère que je viens de décrire est fébrifuge. Mais combien l'administration de cette substance serait plus facile et rendrait l'expérimentation plus précise que celle des autres préparations actuellement usitées ! Barbier (*Matière médicale*) remarque avec raison que la centaurée est employée à des doses infiniment trop faibles quand on l'applique comme fébrifuge. Roques (*Traité des plantes usuelles*) dit en avoir obtenu beaucoup de succès à Perpignan. On va souvent chercher bien loin ce que l'on pourrait trouver à côté de soi : « Les expériences que quantité de gens sçavent et que même tout le monde peut faire sur la petite centaurée en sont des preuves convaincantes. Car si l'on en fait une forte infusion, si l'on en donne la poudre en substance, ou que l'on en donne l'extrait, si même l'on en fait prendre des décoctions pour la guérison des fièvres, elle produira souvent d'aussi bons effets qu'en produit le quinquina, et peut-être que cette plante aurait des effets plus certains, si on l'avait autant combinée qu'on a fait le quinquina. » (Marchant, *Mém. de l'Académie des sciences*, année 1701, p. 216.). Un médecin célèbre du siècle dernier, Lieutaud, en fait un pareil éloge. (*Mat. médicale*, 1770.)

« On lui donne aussi le titre de fébrifuge pour sa vertu, reconnue contre les fièvres intermittentes, simples, composées, errantes ou périodiques, qu'elle guérit plus sûrement qu'aucun autre des végétaux. Il y en a qui donnent après les remèdes généraux, pour nettoyer les premières voyes, depuis un scrupule jusqu'à une dragme de petite centaurée en poudre, qui est un secret pour guérir les fièvres tierces. La décoction de toute la plante, qui est le remède familier de Rulandus dans ses cures empiriques, imprimées à Bâle l'an 1628, avec quoi il faisoit des merveilles. » (*Pharm.* de Schroder commentée par Michel Ettmüller. Lyon, 1698, t. 1, p. 125.) — Quincy, dans sa *Pharmacopée* (Paris, 1749), confirme ces résultats. J'ai simplement voulu, par ces quelques citations, montrer que les propriétés fébrifuges de la centaurée ne sont pas seulement de croyance vulgaire.

EXTRAIT.

72. — Le *Codex* de 1837 fait préparer cet extrait par déplacement avec l'eau distillée froide ; c'est une opération extrêmement difficile, presque impossible, si l'on n'a pas pu introduire dans la masse les débris de la pulvérisation, faute de les avoir réduits en fragments assez ténus. Geiger a bien raison de recommander la double infusion, qui épargne d'ailleurs une pulvérisation pénible et inutile : le *Codex* de 1818 n'opérait pas autrement. L'extrait aqueux devrait être repris par l'alcool pour l'usage médical ; on éliminerait ainsi le produit insipide que j'ai déjà étudié sous le nom d'apothème, et en même temps la plus grande partie des sels minéraux.

73. *Rendement.* — 1° 2,700 grammes de tiges fleuries, longues de $0^{m},50$ environ, recueillies dans les environs de Dijon en 1860, exactement séparées de leurs racines au collet, ont été pulvérisées de manière à donner par macérations successives dans l'eau distillée froide :

1550 gr. de poudre qui ont rendu	420 gr.	d'extrait bien sec ou	27 p. 100.
1150 gr. de débris ligneux.........	138 gr.	— —	12 p. 100.
2700 gr. de centaurée rendent....	558 gr.	d'extrait bien sec ou	20,67 p. 100.

2° 3,150 grammes de petite centaurée du commerce de Paris, à tiges très-longues, ont donné par épuisement par l'eau distillée froide 667 grammes d'extrait bien sec, ou 21,2 p. 100. En ajoutant 51 grammes d'apothème déposé pendant l'évaporation, l'eau a donc enlevé $23^{gr},1$ p. 100.

3° De la centaurée à tiges très-courtes, roides et faciles à briser, épuisée par macérations successives faites à froid, et le résidu traité à l'ébullition par une nouvelle quantité d'eau distillée pendant 20 minutes, a donné 26 p. 100 d'extrait sec, apothème non compris.

4° Les racines ne m'ont donné que 19 p. 100 d'extrait, apparemment moins amer que celui des tiges.

Ces faits parlent d'eux-mêmes ; j'ajoute que mes autres expériences, quoique faites dans un but moins direct, concordent avec celles-là, et que la centaurée semble fournir un peu moins d'extrait à mesure qu'elle vieillit davantage.

74. — Baumé n'accuse qu'un rendement de $\frac{1}{10}$; c'est sans doute parce qu'il a opéré sur de la centaurée récemment récoltée, ce qu'il ne dit pas. Soubciran dit 25 p. 100 ; s'il entend parler de l'extrait de consistance pilulaire, c'est très-vrai.

75. — Virey (*Pharmacie*, 2e édit., 1840, t. I, p. 319) dit que l'extrait de centaurée renferme du soufre; Planche n'en avait pas vu dans l'eau distillée, ni moi non plus. Si Virey a voulu dire qu'en calcinant l'extrait soit seul, soit avec un alcali, on dégage de l'acide sulfhydrique par l'addition d'un acide, et conclure de là que le soufre était un élément d'un des principes immédiats de la centaurée, il a méconnu que ce résultat était dû à la transformation du sulfate de chaux en sulfure par le carbone de la matière organique, et que ce résultat était facile à prévoir avec toutes les plantes qui, comme celle-ci, renferment du sulfate de chaux en quantité considérable. Sa conclusion n'en serait pas moins inexacte au point de vue des idées qui règnent actuellement dans la science. Virey semble avoir emprunté ce résultat à Baumé : cet illustre pharmacien observe que les eaux distillées des crucifères déposent du soufre au bout d'un certain temps; il ajoute que : « La décoction de la racine de *Vincetoxicum* phlogistique l'argent, autant que les plantes antiscorbutiques ; la décoction de petite centaurée le fait aussi, mais beaucoup moins. » (Baumé, 8e édit., 1797, p. 377.) J'ai fait bouillir bien des fois de la centaurée avec de l'eau distillée en présence d'une capsule d'argent bien décapée, et jamais je ne l'ai vue noircir, même après une ébullition prolongée; cette capsule conservait au contraire une blancheur éclatante.

76. — L'extrait de petite centaurée chauffé vers 60°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids, est seulement ferme à chaud, cassant à froid, mais jamais friable. Il absorbe facilement l'humidité atmosphérique : il est difficile de préciser cette absorption, puisqu'elle dépend nécessairement du milieu dans lequel l'extrait est placé. Voici une expérience faite au mois d'août 1861 : un poids de 53 grammes d'extrait aqueux repris par l'alcool, bien desséché dans une étuve chauffée de 40 à 50°, puis étalé sur une assiette et exposé à l'air, reprit à l'atmosphère 7 grammes et demi d'eau; c'est $\frac{1}{7}$ d'augmentation.

77. — Quand on épuise par l'eau bouillante la petite centaurée fraîche,

ment récoltée, la liqueur dépose abondamment pendant l'évaporation le produit que j'ai déjà étudié sous le nom d'apothème. Le *Codex* de 1758 fait préparer l'extrait de centaurée par une ébullition légère, et recommande avec raison de n'évaporer au bain-marie que la liqueur décantée après un repos suffisant. Quand on reprend par l'alcool cet extrait sirupeux de centaurée récente, l'alcool précipite une abondante matière gélatineuse qui n'est autre chose que de l'acide pectique : on n'obtient pas ce dépôt pectique, déjà signalé pour la racine de gentiane et celle d'ipécacuanha, quand on opère sur de la centaurée desséchée depuis longtemps. Ces faits m'ont conduit à proposer l'emploi exclusif pour l'usage médical de l'extrait aqueux de centaurée repris par l'alcool.

78. — L'extrait de centaurée, débarrassé de la matière résinoïde amère, ne donne pas d'acide oxalique quand on le traite par l'acide azotique, tandis que les extraits de monésia, de ratanhia, en donnent des quantités considérables. L'extrait sec de ratanhia en rend même un $\frac{1}{6}$ de son poids. J'ai fait de nombreuses expériences sur l'action de l'acide azotique sur l'extrait de centaurée; elles n'ont rien d'assez décisif jusqu'à présent pour que j'aie cru devoir les publier.

Ce travail n'est point une monographie de la petite centaurée; aussi n'y trouve-t-on point le formulaire des différentes préparations pharmaceutiques dont cette plante est un élément. Le *Codex* de 1758 (p. xxxi) et les ***Pharmacopées universelles*** de MM. Geiger et Jourdan indiquent à peu près toutes les préparations pharmaceutiques anciennement et actuellement usitées; il m'a semblé inutile de les transcrire ici.

J'aurais voulu donner à l'histoire des corps que j'ai isolés des développements plus considérables, mais le défaut d'instruments a nécessairement limité mes expériences. La plupart des études de ce genre ont eu pour but l'extraction et l'étude d'un principe unique, généralement cristallisé, auquel on a souvent donné, avec un trop grand empressement, le titre de principe

actif, ce qui a fait négliger toute recherche ultérieure. Je suis peut-être tombé dans l'excès contraire en laissant incomplète l'histoire de l'érythrocentaurine, mais le mal sera facile à réparer; je reprendrai cette étude avec tout ce qu'une longue expérience m'a appris pour me la rendre plus facile.

J'ai longtemps fouillé dans les écrits des temps passés pour établir l'histoire chimique et pharmaceutique de la petite centaurée; bien des tentatives ont été faites, et toutes sont infructueuses; il n'y a de vrai que ce que Deyeux a écrit sur l'eau distillée; plus persévérant que mes devanciers, j'ai fini par être plus heureux.

Des circonstances à peu près indépendantes de ma volonté m'obligent à publier ce travail avant qu'il soit complet; je ne puis pourtant m'empêcher d'observer que les études de ce genre (gentiane, ipéca, digitale, quinquina) ont été rarement complètes par le travail d'un seul, et qu'en considérant ce que j'ai fait par rapport à ce qui reste à faire, j'ai lieu de croire que ce travail sera favorablement accueilli.

Permis d'imprimer:

Le Vice-Recteur, *Le Directeur de l'École de Pharmacie*,

A. MOURIER. BUSSY.

Paris. — Typographie Pillet fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.